

4 TTF und TCNQ in Faujasit

Die vier Cyanogruppen des 7,7,8,8 Tetracyanchinodimethan (TCNQ) erniedrigen durch ihren elektronenziehenden Effekt die Elektronendichte im chinoiden System. Durch die Aufnahme eines Elektron bildet sich ein thermodynamisch stabileres aromatisches System. Die resultierende negative Ladung wird durch die Cyanogruppen stabilisiert. TCNQ ist somit ein starker Elektronenakzeptor. Im Gegensatz hierzu stellt Tetrathiafulvalen (TTF) einen starken Elektronendonator dar. Die vier Thioethergruppen erhöhen die Elektronendichte in der zentralen Doppelbindung. TCNQ und TTF bilden einen Charge-Transfer-Komplex mit bemerkenswerten Eigenschaften wie einer der höchsten Leitfähigkeiten für organische Substanzen [Bryce 1991, Joergensen 1994, Noguera 1985]. Dieser Charge-Transfer-Komplex dient in dieser Arbeit als Modells substanz, um Wirt-Gast-Wechselwirkungen näher zu untersuchen. Der Charge-Transfer-Übergang dient hierbei als weitere Observable in der UV-Vis-Spektroskopie.

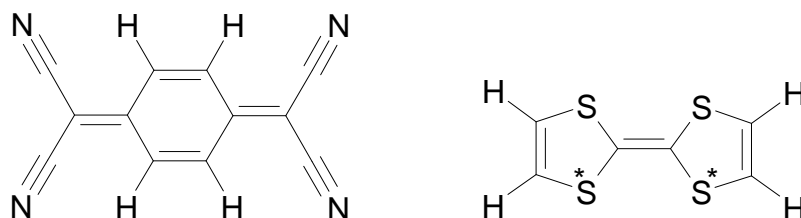


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung von TCNQ und TTF.

Zunächst wurden beide Gastmoleküle TCNQ und TTF getrennt in NaY eingelagert und lokalisiert, anschließend als Charge-Transfer-Komplex gemeinsam in NaY.

4.1 Lokalisierung der Gastmoleküle

4.1.1 TCNQ in NaY

Der getrocknete NaY wurde nach der in Kapitel 3.1 beschriebenen Methode beladen. Das gelbe TCNQ färbt den Zeolith zunächst grün, nach dem Trocknen im Hochvakuum hat der beladene NaY wieder eine gelbe Farbe. Die Trockentemperatur liegt bei 70°C, da TCNQ bei höheren Temperaturen im Hochvakuum wieder aus dem Zeolith heraussublimiert.

Das Beugungsexperiment zur Lokalisierung wurde am Messstand B2, Hasylab Hamburg, mit Synchrotronstrahlung einer Wellenlänge von $\lambda=1.16081$ Å bei 10 K durchgeführt. Unter den gleichen experimentellen Bedingungen wurde auch ein unbeladener und getrockneter Zeolith als Referenz gemessen und dessen Kristallstruktur verfeinert. Abbildung 4.2 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm von TCNQ in NaY und des unbeladenen NaY als durchgezogene Linie.

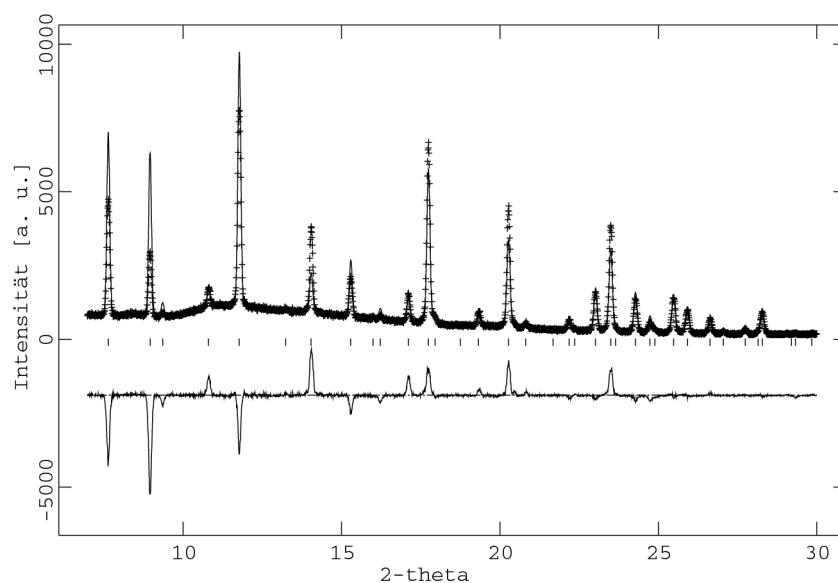


Abbildung 4.2: Intensitätsänderungen des NaY durch die Beladung mit TCNQ.

Die Differenzkurve zeigt die Intensitätsänderungen, die durch das Gastmolekül hervorgerufen werden. Oberhalb von 35° 2-theta zeigen sich keine

Intensitätsänderungen der Reflexe durch die Beladung mit einem Gastmolekül, daher kann durch eine Anpassung in diesem Bereich der Skalenfaktor gut abgeschätzt werden. Die Intensitätsänderung des (111)-Reflexes ist, wie bei jeder Beladung des Faujasiten mit einem Gastmolekül, am stärksten und in Abbildung 4.3 gezeigt. Das Gauß-förmige Signal unter diesem Reflex stammt von diffuser Streuung an Kaptonfolie des Kryostaten, wie Leermessungen gezeigt haben.

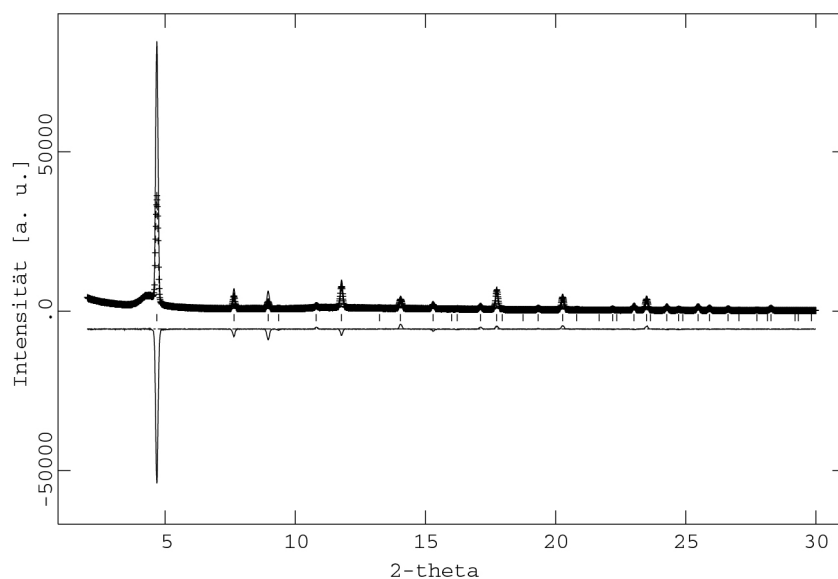


Abbildung 4.3: Intensitätsänderung des (111)-Reflexes.

Basierend auf der Kristallstruktur des unbeladenen Zeolithen lässt sich aus diesen Intensitätsänderungen die Reststredichte berechnen. Die aus dieser Differenz-fourieranalyse bestimmte Restelektronendichte ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Zu sehen ist der Blick durch ein 12-Ringfenster in den Superkäfig, die weißen Linien sind Höhenlinien der Reststredichte. Diese zeigt eine hohe Dichte in den 12-Ringfenstern, wobei die große räumliche Ausdehnung zu dem Schluss führt, dass es sich nicht um ein einzelnes Atom handelt. Zu erkennen ist der Kohlenstoffsechsring des TCNQ, dessen Schwerpunkt in der Mitte des 12-Ringfensters liegt. Durch diesen Punkt verläuft eine dreizählige Drehachse entlang der Raumdiagonalen, gegen die das TCNQ verkippt ist. Werden nun die Symmetrioperationen, die das Wirtsgewüst aufbauen, auch auf das TCNQ-Molekül angewendet und über viele Elementarzellen gemittelt, entsteht das dargestellte kugelförmige Gebilde an Reststredichte.

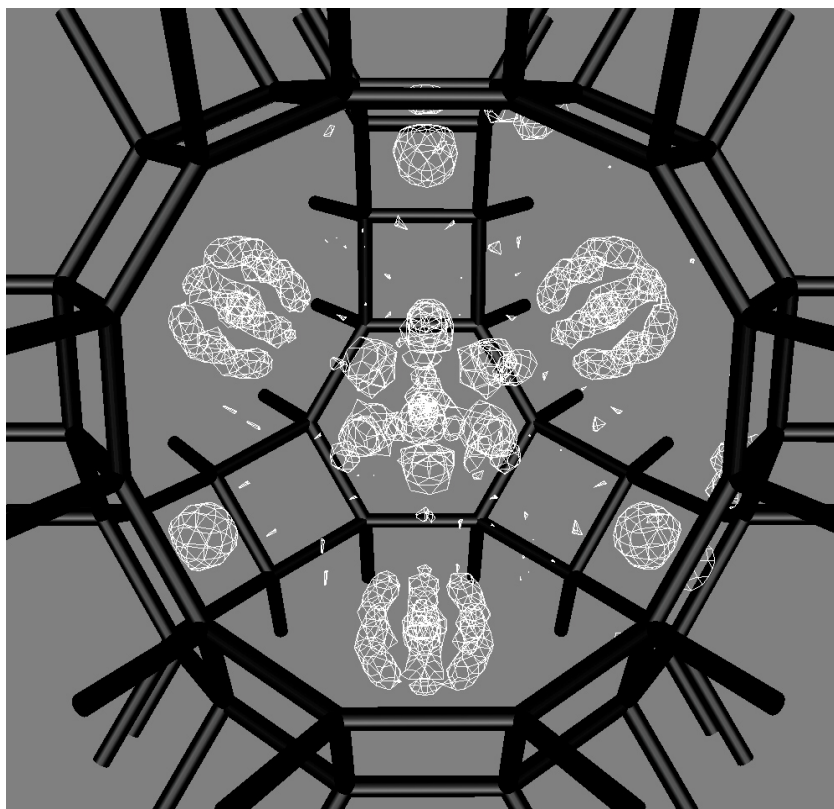


Abbildung 4.4: Reststredichte von TCNQ in NaY.

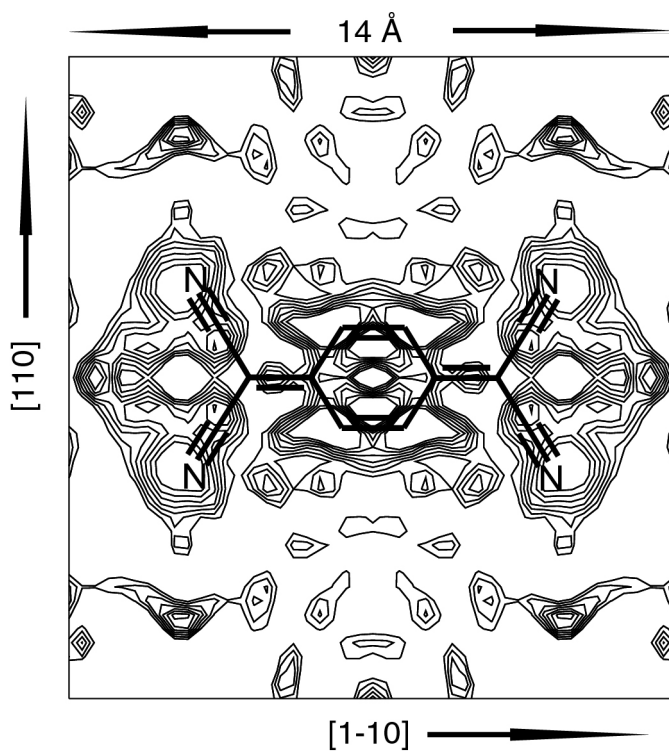


Abbildung 4.5: Schnitt durch die Reststredichte im 12-Ringfenster.

In Abbildung 4.5 ist die 2-dimensionale Differenzelektronendichte um die Position (.5 .5 .5) gezeigt und das TCNQ-Molekül schematisch dargestellt. Neben dem 6-Ring des TCNQ sind die vier Cyanogruppen zu sehen. Diese Stickstoffpositionen können aber auch durch Stickstoffatome eines Gastes besetzt werden, welches sich in dem direkt benachbarten 12-Ringfenster befindet. Diese gehören also zu zwei äquivalenten TCNQ-Positionen.

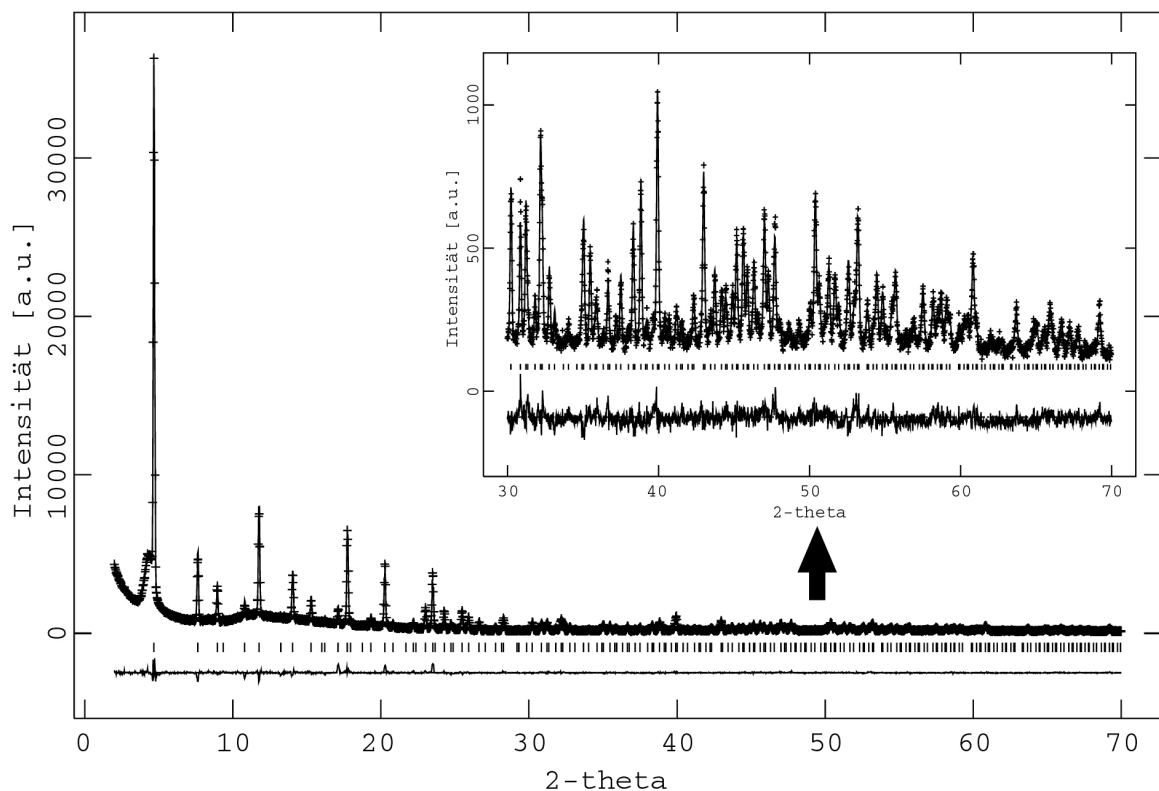


Abbildung 4.6: Berechnetes und beobachtetes Pulverdiffraktogramm von TCNQ in NaY.

Das Ergebnis der Rietveldverfeinerung belegt, dass sich das TCNQ-Molekül im Zentrum des 12-Ringfenster befindet, während die Cyanogruppen in die beiden benachbarten Superkäfge ragen. Diese funktionellen Gruppen des Gastes sind jeweils an ein Natriumkation auf Position II koordiniert. Das Natriumkation wird hierdurch um 0,34 Å entlang der [111]-Achse in den Superkäfge verschoben. Der Stickstoff-Natriumabstand beträgt 2,2 bis 2,9 Å. Das TCNQ-Molekül liegt leicht verkippt zur (002)-Ebene in einer Ebene, die durch vier Natriumkationen auf II aufgespannt wird, zu denen die Cyanogruppen koordiniert sind. Da jedes Natriumkation auf Position II von drei 12-Ringfenster umgeben ist, können sich bis zu drei Cyanogruppen an ein Kation anlagern, durchschnittlich sind es jedoch nur

1,5. Von den 16 in einer Elementarzelle vorhanden 12-Ringfenstern sind 12 mit TCNQ-Molekülen besetzt.

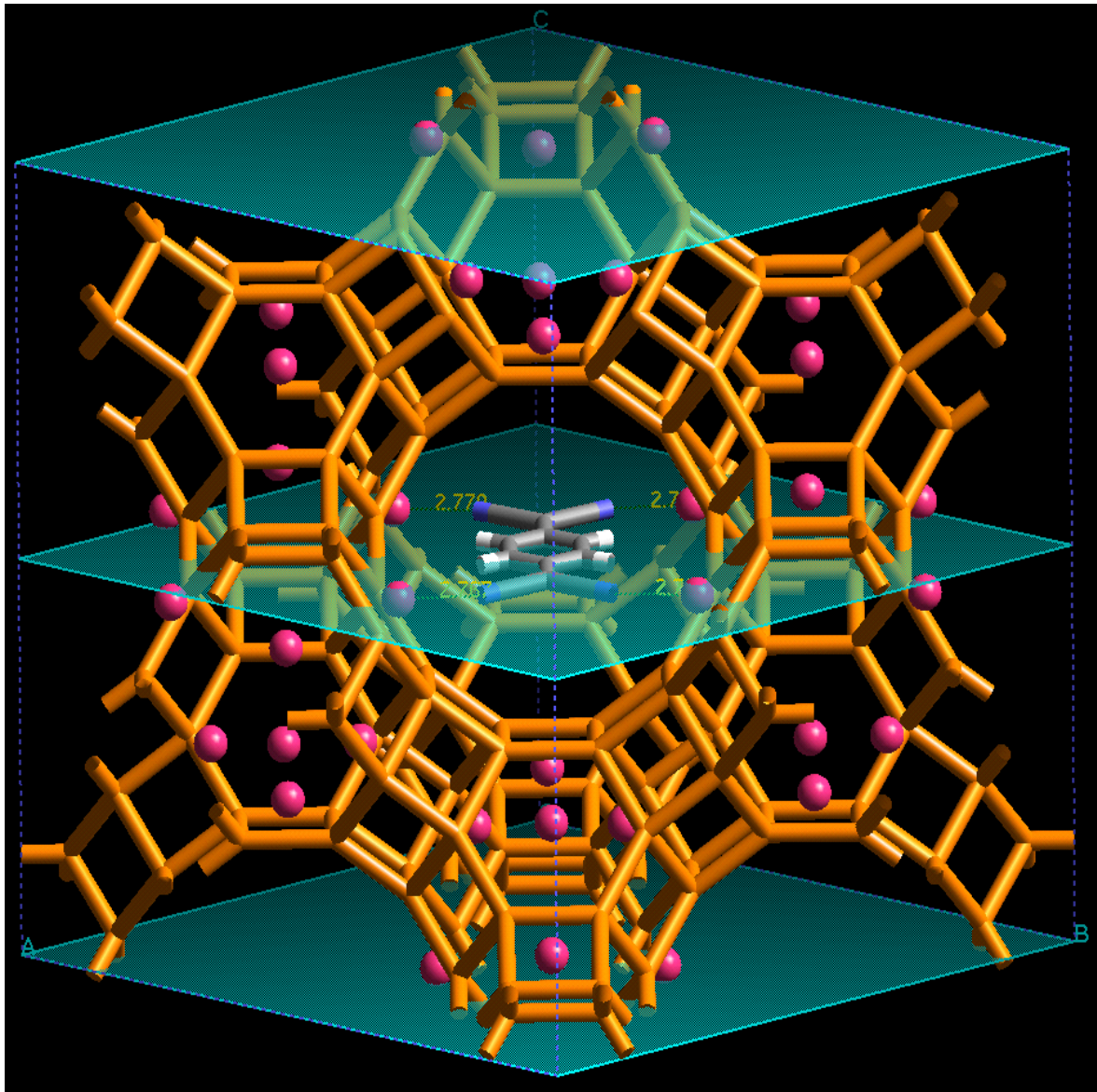


Abbildung 4.7: Orientierung von TCNQ zur (002)-Ebene des Faujasiten, C=grau, H=weiß, N=blau, Na⁺=rosa.

Das TCNQ ist ein sehr hochsymmetrisches Molekül mit der Punktgruppe mmm , so dass das Molekül 3 Spiegelebenen besitzt, wobei eine davon in der Molekülebene liegt. Das Wirtsgerüst hat bei $(.5 .5 .5)$ die Symmetrie $-3m$. Wie in Abbildung 4.7 zu sehen ist, liegt eine Spiegelebene vertikal und fällt mit der Spiegelebene des Gastmoleküls zusammen. Die zweizählige Drehachse des Wirtes, die senkrecht auf der Spiegelebene liegt (horizontal in Abbildung 4.7), fällt wiederum mit der

Spiegelebene des Gastes zusammen. Die lokale Symmetrie an diesem Ort entspricht somit zum Teil der des Gastmoleküls, wodurch sich erklärt, wieso diese ebenfalls hochsymmetrische Position besetzt wird.

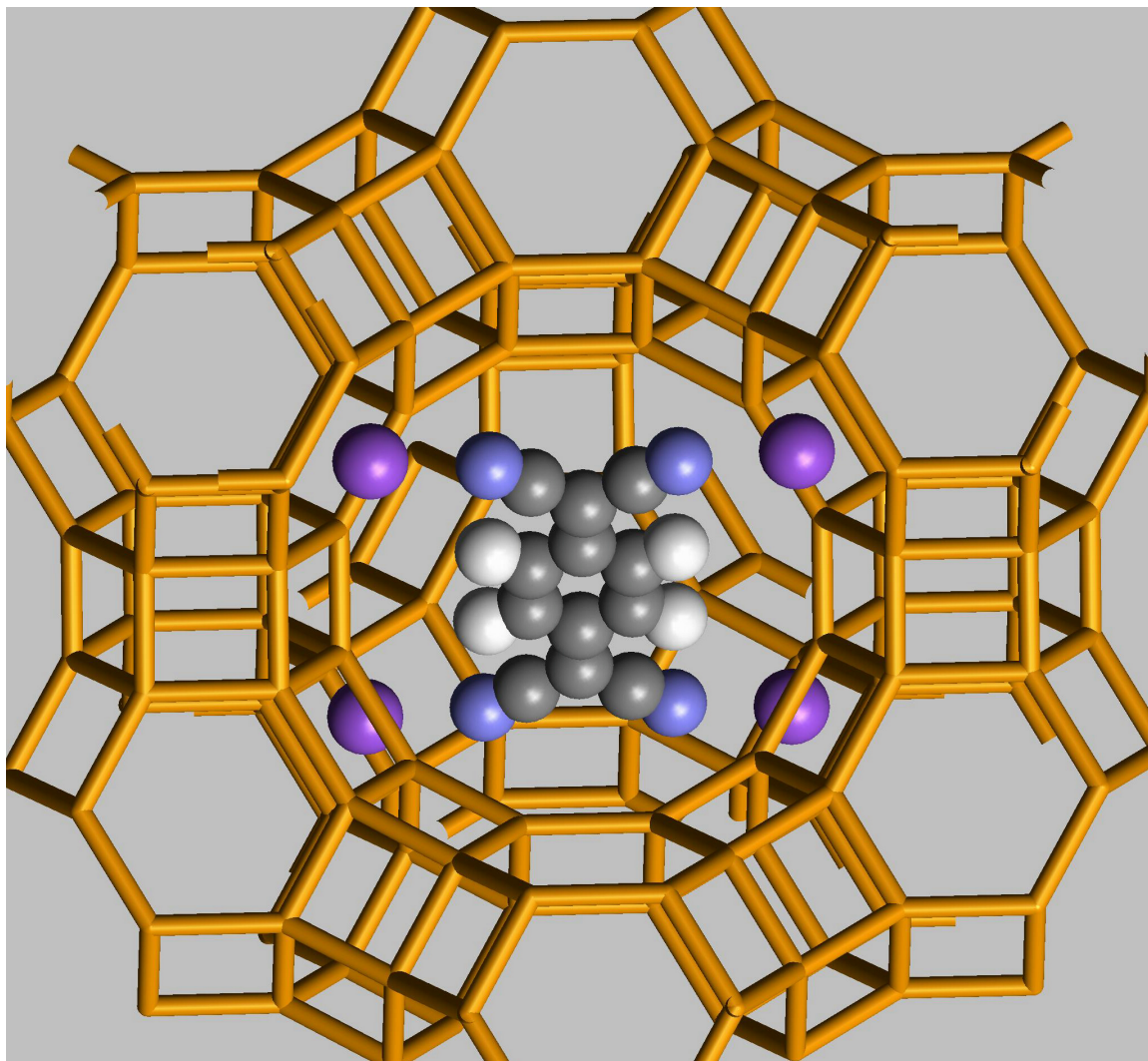


Abbildung 4.8: TCNQ in NaY, C=grau, H=weiß, N=blau, Na⁺=violett.

Hinzu kommt, dass TCNQ die idealen Ausmaße besitzt, um sich an vier Natriumkationen gleichzeitig zu koordinieren. Der gefundene Adsorptionsort in dem 12-Ringfenster ist die einzige Position, in der eine solche Vierfach-Koordination möglich ist [Baetz 2000, Fuess 1999].

Die in Kapitel 2.2 beschriebenen „Open-Force-Field“-Simulationen bestätigen das Ergebnis der Rietveldverfeinerung. Abbildung 4.9 zeigt die Partialladungsverteilung im TCNQ-Molekül für die Simulation. Die Energieverteilung am Ende der Berechnungen gibt an, wie viele Adsorptionspositionen mit welcher

Adsorptionsenergie vorliegen. Die Position mit einer Energie von $46 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ ($192,5 \pm 4 \text{ kJ/mol}$) entspricht der aus der Kristallstrukturanalyse. Die Konfigurationen mit einer Adsorptionsenergie unterhalb von 44 kcal/mol ($184,1 \pm 4 \text{ kJ/mol}$) gehören zu einem TCNQ-Molekül, welches sich im 12-Ringfenster befindet, jedoch zu der Idealposition verdreht ist, so dass nicht mehr alle 4 Stickstoff-Natriumabstände gleich, sondern zwei auf Kosten der anderen verkürzt sind. Die Anordnungen können also nur auf ein lokales Energieminimum hinweisen.

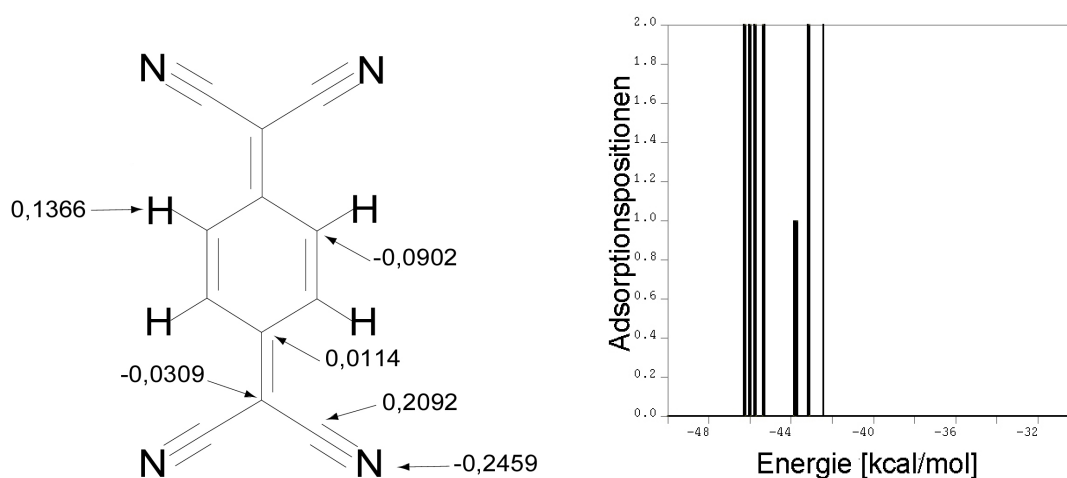


Abbildung 4.9: Partialladungsverteilung von TCNQ und Energieverteilung der TCNQ-Positionen in NaY aus den Kraftfeldsimulationen.

4.1.2 TTF in NaY

TTF bildet als Reinstoff rote Kristalle. Der beladene Zeolith besitzt eine dunkelrotbraune Farbe, die er auch nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 100°C behält. Zur Lokalisierung von TTF in NaY ist die simultane Kristallstrukturverfeinerung anhand zweier Pulverdiffraktogramme notwendig. So wurde eine Messung am D1A des Institut Laue-Langevin in Grenoble, Frankreich bei 5 K mit Neutronen der Wellenlänge $\lambda = 1,911 \text{ \AA}$ gemessen. Hierfür wurde TTF nach der Methode von Dolphin et al [Dolphin 1974] vor der Einlagerung deuteriert. An derselben Probe wurde außerdem am B2 (Hasylab, Hamburg) bei 10 K mit Synchrotronstrahlung mit $\lambda = 1,2072 \text{ \AA}$ ein weiteres Beugungsbild aufgenommen. Durch die unterschiedlichen Streulängen der Atome für diese beiden unterschiedlichen Strahlungsarten sind diese beiden Messungen komplementär.